



⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑩ DE 43 42 297 A 1

⑤ Int. Cl. B:  
B 01 D 53/86  
B 01 J 29/068  
B 01 J 29/072  
B 01 J 29/076  
F 01 N 3/20

⑲ Aktenzeichen: P 43 42 297.7  
⑳ Anmeldetag: 11. 12. 93  
㉑ Offenlegungstag: 22. 6. 95

DE 43 42 297 A 1

⑦① Anmelder:

Daimler-Benz Aktiengesellschaft, 70567 Stuttgart,  
DE

⑦② Erfinder:

Maly-Schreiber, Martha, Dr., 89075 Ulm, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren und Vorrichtung zur Verminderung der im Abgas von Verbrennungsanlagen enthaltenen Stickoxidanteile

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Verminderung der in Abgasen von Verbrennungsanlagen enthaltenen Stickoxide. Erfindungsgemäß werden die Stickoxide unter Beisein von atomarem Wasserstoff an einem Katalysator reduziert, wobei das Katalysatormaterial in einer für Wasserstoff durchlässigen Membran, die auf einer Seite durch das Abgas beaufschlagt wird, enthalten ist. Der Wasserstoff wird an der dem Abgas abgewandten Grenzfläche der Membran adsorbiert und diffundiert anschließend an die gegenüberliegende Grenzfläche, an der die Stickoxide aus dem Abgas ebenfalls adsorbiert werden. An dieser Grenzfläche werden dann die Stickoxide mit Hilfe des atomaren Wasserstoffs reduziert, wobei der entstehende Stickstoff desorbiert und an das Abgas abgegeben wird. Der atomare Wasserstoff wird entweder durch Spaltung von Wasserstoffgas an der Membranoberfläche oder mittels Elektrolyse von Wasser gewonnen, wobei bei der Elektrolyse die Kathode als Membran ausgebildet ist.

DE 43 42 297 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Verminderung der im Abgas von Verbrennungsanlagen enthaltenen Stickoxide gemäß dem Oberbegriff des Hauptanspruchs.

Aus der US-PS 39 86 350 ist eine Brennkraftmaschine bekannt, in deren Abgasleitung ein Katalysator zur Umwandlung von Stickoxiden angeordnet ist. Stromauf des Katalysators kann mittels einer Leitung zur Bildung einer reduzierenden Atmosphäre Wasserstoffgas in die Abgasleitung eingebracht werden.

Nachteilig ist bei dieser Anordnung, daß der Wasserstoff gemeinsam mit dem Abgas zum Katalysator transportiert wird. Daher können Konkurrenzreaktionen, beispielsweise mit dem Restsauerstoff im Abgas nicht verhindert werden.

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren und eine Vorrichtung zu schaffen, mit der die im Abgas enthaltenen Stickoxide mit hoher Selektivität durch den Wasserstoff am Katalysator umgewandelt werden.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die kennzeichnenden Merkmale des Patentanspruchs 1 gelöst.

Dadurch, daß die Stickoxide und der Wasserstoff erst in Gegenwart des katalytischen Materials in Kontakt kommen, können Konkurrenzreaktionen weitestgehend vermieden und somit die Selektivität für die gewünschte Reaktion erheblich verbessert werden. Außerdem liegt der Wasserstoff in der Membran nicht in gasförmiger, sondern in gespaltener Form vor, so daß eine verbesserte Umwandlungsrate erreicht werden kann.

Weitere Vorteile und Ausgestaltungen gehen aus den Unteransprüchen und der Beschreibung hervor. Die Erfindung ist nachstehend anhand einer Zeichnung näher beschrieben, wobei

Fig. 1 ein mit Wasserstoffgas beaufschlagter Membranreaktor zur selektiven katalytischen Reduktion von in Abgasen enthaltenen Stickoxiden,

Fig. 2 eine Prinzipdarstellung der beim Ausführungsbeispiel gemäß Fig. 1 ablaufenden Reaktionen,

Fig. 3 ein zweites Ausführungsbeispiel eines erfindungsgemäßen Membranreaktors, in dem der zur Reduktion benötigte Wasserstoff durch Elektrolyse aus Wasser gewonnen wird, und

Fig. 4 eine Prinzipdarstellung der beim Ausführungsbeispiel gemäß Fig. 3 ablaufenden Reaktionen zeigt.

Fig. 1 zeigt eine Abgasleitung 1 einer nicht dargestellten Verbrennungsanlage, beispielsweise einer Dieselmotorkraftmaschine. In der Abgasleitung 1 ist ein Membranreaktor 2 angeordnet. Der aus einer Membran 3 gebildete Membranreaktor 2 weist eine geschlossene zylindrische Form auf und wird über eine Zuleitung 4 mit Wasserstoffgas  $H_2$  beaufschlagt. Die Membran 3 besteht aus einem für Wasserstoff H durchlässigen Material, welches für die Reduktion der Stickoxide  $NO_x$  mittels Wasserstoff H eine katalytische Wirkung besitzt. Beispielsweise kann hierzu eine Legierung aus Palladium mit 25 Atomprozenten Silber verwendet werden. Denkbar ist aber auch die Verwendung anderer Pd-Legierungen mit Ag, Cu oder Sb oder auch von V-, Ti- oder Zr-Legierungen. Grundsätzlich kann hierbei auch auf andere Werkstoffe, die bei der Speicherung von Wasserstoff in Metallhydriden Verwendung finden, zurückgegriffen werden. Da die Membran 3 aber auch die Fähigkeit besitzen muß, Stickoxide  $NO_x$  zu adsorbieren, wird vorzugsweise ein Composite aus den genannten

Materialien und einem Zeolith, das diese Fähigkeit besitzt, verwendet.

In Fig. 2 ist die Funktion der Membran 3 schematisch dargestellt. Das Wasserstoffgas  $H_2$  trifft auf eine Grenzfläche B der Membran 3. Die Membran 3 enthält Metalle oder intermetallische Verbindungen, die in der Lage sind, die Spaltung und anschließende Adsorption des Wasserstoffs H durch die Membran katalytisch zu beschleunigen. An der anderen Grenzfläche A der Membran 3 werden Stickoxide  $NO_x$  aus dem Abgas adsorbiert. Der aktive Wasserstoff H diffundiert aufgrund des Konzentrationsgradienten durch die Membran 3 und trifft im Bereich der Grenzfläche A auf die adsorbierten Stickoxide  $NO_x$ . Dort werden die Stickoxide  $NO_x$  durch den Wasserstoff H nach einer bekannten SCR-Methode (Selective Catalytic Reduction) zu Stickstoff  $N_2$  und Wasserdampf  $H_2O$  reduziert, wobei die Endprodukte in den vorbeiströmenden Abgasstrom entweichen. Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß die Stickoxide  $NO_x$  erst unmittelbar in der Nähe des katalytischen Materials mit dem Reduktionsmittel Wasserstoff H in Kontakt kommen. Dadurch können Konkurrenzreaktionen des Wasserstoffs H, beispielsweise mit dem Restsauerstoff in den Abgasen, weitestgehend vermieden und eine besonders hohe Selektivität für die  $NO_x$ -Reduktion erreicht werden.

Im zweiten Ausführungsbeispiel, welches in Fig. 3 und 4 dargestellt ist, wird der atomare Wasserstoff H durch Elektrolyse aus Wasser  $H_2O$  gewonnen. Der Membranreaktor 2 ist als Wasserreservoir 5 ausgeführt, dem über die Zuleitung 4 Wasser  $H_2O$  zugeführt wird. Im Bereich der Längsachse des Membranreaktors 2 ist eine Elektrode 6 angeordnet. Die Membran 2 wird gegenüber der Elektrode 6 auf ein negatives Potential gelegt. Durch die angelegte Spannung wird das Wasser  $H_2O$  elektrolytisch zersetzt, wobei der Wasserstoff H an der auf negativem Potential liegenden Membran 2 adsorbiert und der Sauerstoff  $O_2$  an der Anode 6 abgeschieden wird. Zur Abfuhr des Sauerstoffs  $O_2$  ist eine Abströmleitung 7 vorgesehen. Die Reduktion der Stickoxide  $NO_x$  erfolgt entsprechend dem ersten Ausführungsbeispiel in der Membran 3.

#### Patentansprüche

1. Verfahren und Vorrichtung zur Verminderung der im Abgas von Verbrennungsanlagen enthaltenen Stickoxidanteile, wobei die Stickoxide unter Zugabe von Wasserstoff an einem in einer Abgasleitung angeordneten Katalysator zu Stickstoff reduziert werden, dadurch gekennzeichnet,

- daß in der Abgasleitung (1) eine katalytisch wirkende und für den Wasserstoff (H) durchlässige Membran (3) vorgesehen ist,
- daß die Membran (3) auf einer Seite mit Abgas beaufschlagt ist, wobei an dieser ersten Grenzfläche (A) Stickoxide ( $NO_x$ ) adsorbiert werden,
- daß an der gegenüberliegenden Grenzfläche (B) der Membran (3) der Wasserstoff (H) adsorbiert und anschließend absorbiert wird, und
- daß die Stickoxide ( $NO_x$ ) an der ersten Grenzfläche (A) der Membran (3) durch den Wasserstoff (H) reduziert werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Membran (3) mit Wasserstoffgas ( $H_2$ ) beaufschlagt wird, wobei die Membran (3) die

Eigenschaft besitzt, das Wasserstoffgas ( $H_2$ ) zu spalten und den atomaren Wasserstoff (H) zu absorbieren.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Membran (3) mit einem Wasserreservoir (5) in Kontakt steht, daß eine gegenüber der Membran (3) positiv geladene Elektrode (6) im Wasserreservoir (5) vorgesehen ist und daß der bei der Elektrolyse des Wassers ( $H_2O$ ) entstehende Wasserstoff (H) von der Membran (3) absorbiert wird.

4. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Membran (3) ein Composite aus Zeolith und einer Pd-Legierung mit Ag, Cu oder Sb besteht.

5. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Membran (3) ein Composite aus Zeolith und einer V-, Ti- oder Zr-Legierung besteht.

6. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Membran (3) zu einem geschlossenen zylindrischen Membranreaktor (2) ausgeformt ist, der in der Abgasleitung (1) angeordnet ist und dem über eine Zuleitung (4) das Wasserstoffgas ( $H_2$ ) zugeführt wird.

7. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Membran (3) auf negatives Potential gelegt ist, daß im Bereich der Zylinderlängsachse des Membranreaktors (2) eine positiv geladene Elektrode (5) angeordnet ist und daß eine Abströmleitung (7) zur Abfuhr des bei der Elektrolyse entstehenden Sauerstoffs ( $O_2$ ) in die Abgasleitung (1) oder an die Umgebung vorgesehen ist.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

40

45

50

55

60

65

Fig. 1

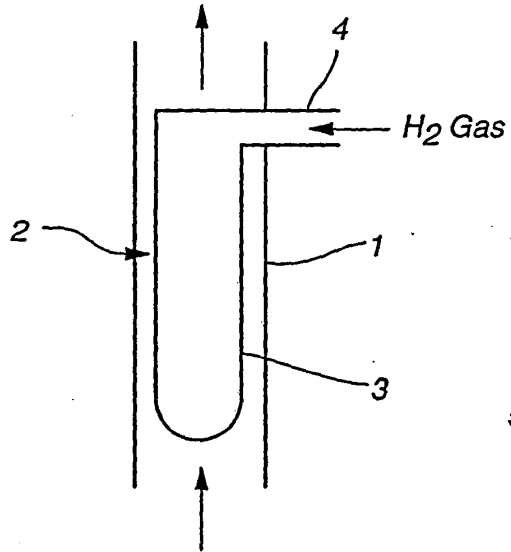


Fig. 3

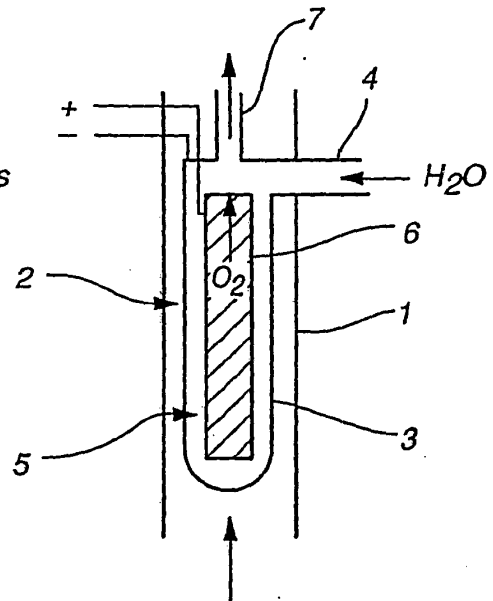


Fig. 2

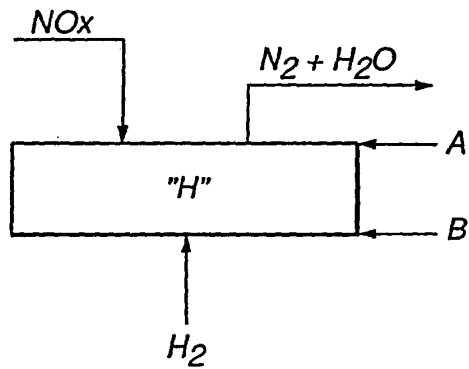


Fig. 4

